

JP-B 4-44407

The polarizing electrode is a solid active carbon electrode which is solidified by mixing the active carbon powder with a heat hardening phenol resin such as a phenol resin or the like.

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-44407

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成4年(1992)7月21日

H 01 G 9/00

3 0 1

7924-5E

発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 電気二重層キャパシタの製造法

⑯特 願 昭59-5021

⑰公 開 昭60-149115

⑱出 願 昭59(1984)1月13日

⑲昭60(1985)8月6日

⑲発 明 者	棚 橋	一 郎	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲発 明 者	西 野	敦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲発 明 者	吉 田	昭 彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲発 明 者	竹 内	康 弘	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
⑲代 理 人	弁理士 小 鍛 治 明			外 2 名
審 査 官	大 澤 孝 次			

1

2

## ⑳特許請求の範囲

1 セパレータを介して対向配置した少くとも一つを分極性電極とする一対の電極に電解液を含浸した電気二重層キャパシタの前記分極性電極の少なくとも一つを活性炭多孔体とし、前記活性炭多孔体はフェノール樹脂と、ポリビニルアルコールと、でん粉の混合液に、ホルマリンおよび酸触媒を加えて前記ポリビニルアルコールのホルマール化反応により生成した発泡体を熱融着させ、前記でん粉と酸を除去して得たフェノール樹脂発泡体を炭化賦活して作製することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造法。

2 分極性電極として用いる活性炭多孔体の少なくとも径が5~200 $\mu$ mであり、気孔率が40~85%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタの製造法。

## ㉑発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタの製造法に関するものである。

## 従来例の構成とその問題点

活性炭を分極性電極とする電気二重層キャパシタの基本構成は、第1図に示すように、活性炭電極(活性炭多孔体)1と、活性炭電極1に形成し

た集電体2を単位分極性電極とし、セパレータ3を介し、対向する1対の分極性電極に電解液を含浸したものである。

従来、この種の電気二重層キャパシタの製造例としては、次の3種のものがあり、これらの製造例の問題点を概説する。

第1のものは、第3図に示すように集電体2としてアルミニウムのパンチングメタルを用い、集電体2の表面に活性炭電極1として活性炭粉末を主成分とし、ふつ素樹脂粉末などからなる分極性電極材料を成型プレスするか、または圧延ローラにかけて担持させ、セパレータ3を介して一対の集電体2と活性炭電極1を捲回し、電解液を注入したものである。ここで用いる活性炭粉末は一般的に1000 $\text{ml/g}$ 以上の比表面積を有することが難しい。このような分極性電極では、ふつ素樹脂などにより、単位容積当りの活性炭量が減り、二重層容量も減少する。さらに集電体2を用いて製造した分極性電極は、集電体2と活性炭電極1とは基本的には物理的接触にすぎず、特に分極性電極を捲回して渦巻構造にしたものは、集電体2の外側の活性炭電極1の層と集電体2の内側の活性炭電極1の層とは応力がそれぞれ逆にかかるため、集電体2と活性炭電極1との接触は一層弱くなり、電気二重層キャパシタの内部抵抗が次第に増

大したり、活性炭電極 1 の利用効率が次第に低下するなどの欠点があった。

第 2 のものは、分極性電極として第 2 図に示すように活性炭繊維を主成分とする布、紙、フェルトなどを活性炭電極 1 とし、集電体 2 としてアルミニウムやチタンのような金属層を容射法、蒸着法などにより構成するもので、セパレータ 3 を介して対向する一対の分極性電極に電解液を注入した後、外装ケース 4 とガスケット 5 とでコイン形に構成できる。

また、この種のものは、集電体 2 を有した活性炭電極 1 を筒巻構造に捲回し、第 1 の構成で述べた構成を有するものなど任意の形状に構成できる有利な方法であるとともに活性炭繊維が加工時に十分な強度を有しているため、活性炭粒子を用いた場合のようにバインダーが必要でなく、したがって単位体積当たりの容量も大きなものとなる。しかしながら、この方法の欠点は、活性炭繊維が高価であり、また繊維径が約  $3 \sim 12 \mu\text{m}$  と細いので、電気抵抗を小さくすることが極めて困難なのが現状である。したがって放電時に大電流を取り出すことができないという欠点を有する。

第 3 のものは、図示していないが、ガラス状カーボンを活性炭化して分極性電極に用いる方法である。しかしこの方法はガラス状カーボンの合成が困難であり、また活性炭化しても比表面積の大きなものを得ることはむづかしい。さらに第 1、2 に上げたような構成に加工することも極めて困難である。

#### 発明の目的

本発明は、比表面積が大きく、しかも強度の強い分極性電極を用い、高性能で安価な電気二重層キャパシタを得ることを目的とする。

#### 発明の構成

この目的を達成するため本発明の電気二重層キャパシタは、セパレータを介して対向配置した少なくとも一つを分極性電極とする一対の電極に電解液を含浸した電気二重層キャパシタの製造法であつて、少なくとも一方の分極性電極を活性炭多孔体とし、この活性炭多孔体を、フェノール樹脂と、ポリビニルアルコールと、でん粉の混合液に、ホルマリンおよび酸触媒を加えて前記ポリビニルアルコールのホルマール化反応により生成した発泡体を熱融着させ、前記でん粉と酸を除去し

て得たフェノール樹脂発泡体を炭化賦活して作製するものである。

#### 実施例の説明

本発明における活性炭多孔体の作製法について述べる。活性炭多孔体を作製するためには、まずフェノール樹脂の多孔体を作製しなければならない。一般にフェノール・ホルムアルデヒド樹脂にはノボラック樹脂とレゾール樹脂が知られている。ノボラック樹脂は、通常フェノール対ホルムアルデヒドのモル比、たとえば 1 対 0.7~0.9 となるようなフェノール過剰の条件下で、しゅう酸のような酸触媒を用いて、フェノールとホルマリンとを反応させて製造されるもので、ノボラック樹脂は、フェノールが主としてメチレン基によつて結合された 3~5 量体が主成分をなし、遊離メチロール基をほとんど含有していない。従つてそれ自体は自己架橋性を有せず、熱可塑性を有するため本発明の原料には適さない。また、この種のノボラック樹脂の他に、フェノール基が 7~10 個スチレン基で結合された比較的高縮合体の硬化ノボラック樹脂は本発明の材料に用いることが可能である。

アルカリを触媒として縮合させるレゾール樹脂は、比較的多量のメチロール基を有するフェノール 1~3 量体が主成分をなしている反応性の極めて大なるものである。これらのフェノール樹脂が本発明の原料に適する。さらに、従来のフェノール樹脂硬化物は、三次元架橋密度が過剰に大きいので硬くもろい。そこで架橋密度を制御し、特にポリマーのネットワークを大きくすることにより従来のフェノール樹脂硬化物に比べて“伸び”と“ねばさ”の大きなフェノール樹脂が得られ、本発明に用いる原料として最適である。

次に、活性炭多孔体の製造法について、一例を上げて述べる。

多孔体のフェノール樹脂を作製するには、ポリビニルアルコール（ポバール）のホルマール化反応を利用する。以下その一例のひとつを上げる。

(1) 15~20%のポリビニルアルコール水溶液を調整し、これに前述したフェノール樹脂（たとえば、鐘紡製粒状フェノール樹脂、商品名“ベルバール”）を所望する多孔度により相当量混合し、これに気孔剤として最後の工程で除去できるもの、たとえば馬鈴薯でん粉を混合する。

- (2) 混合液にホルマリンおよび反応触媒の硫酸を加えて、充分攪拌してホルマール化反応の初期段階で、多数の気泡を含んだ状態の反応液を型に流し込む。
- (3) 室温ないし50℃で10~40時間反応させるとホルマール化度60~70%の水に不溶性の発泡体が生ずる。
- (4) フェノール樹脂を熱融着させるために、150~180℃で加熱する。
- (5) 生成した発泡体を十分水洗して、でん粉および酸を完全に除去すれば、連続気泡を持ったフェノール樹脂多孔体が得られる。

フェノール樹脂多孔体の気泡の数、大きさなどは、気孔剤の質量、ホルマリン添加剤の混和液の粘度、反応条件、ホルマール化度によつて変化する。

このようにして作られたフェノール樹脂多孔体は、ネットワークポリマーの網目が大きいため、従来のフェノール樹脂硬化物に比べもろくなく、強度の強いものである。

次にこのようにして作成されたフェノール樹脂多孔体の炭化、賦活法について述べる。

まず炭化は、上記材料を、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下、あるいは真空中で800~1000℃の温度をあたえることにより進行する。従来のフェノール樹脂を炭化すれば非常にもろいものとなったが、本発明のフェノール樹脂多孔体の製造法を用いると従来品にない機械的強度が得られる。さらに賦活性方法について述べる。一度炭化したものを賦活して活性炭化しても良いが、一度に炭化、賦活を行なう方が、効率的でしかも良好な特性の活性炭多孔体が得られる。賦活は、フェノール樹脂多孔体を、①窒素、水蒸気雰囲気下、800~1000℃で加熱する。②水酸化ナトリウム、塩化

亜鉛などの触媒でフェノール樹脂多孔体を処理した後、窒素雰囲気、または、窒素、酸素雰囲気下800~1000℃で加熱するなどの方法により行なう。

本発明に用いた原料は、従来のフェノール樹脂よりポリマーのネットワークの大きい伸びとねばりの大きな原料を使用しているため、炭化賦活工程を経ても従来のフェノール樹脂に比べ機械的強度の優れたものとなり、従来の活性炭多孔体に比べもろさがなくなる。

また本発明の活性炭多孔体は2200 ml/g (BET法)、程度にまで大きな比表面積を有するものを得ることが可能である。

#### 実施例 1

分極性電極のアノード、カソード両極に、種々の比表面積、あな径、気孔率を有する活性炭多孔体（活性炭電極1）を使用し第2図に示したコイン形電気二重層キャパシタを試作した。導電性電極（集電体2）には、カーボン粒子を動電粒子とする導電性樹脂を用いた。

第1表にこのようなキャパシタの活性炭多孔体の比表面積と蓄積容量の関係を示す。本キャパシタは原理的に、分極性電極と電解質界面に蓄積される二重層容量を利用しているため、二重層形成面積と容量がほぼ比例して増大することがわかる。本実施例では分極性電極の重量が50mgであり、電解液として、プロピレンカーボネートを溶媒に、過塩素酸テトラエチルアンモニウムを溶質にした有機電解液を用いた。本実施例においてあな径5~200μm、気孔率40~85%の活性炭多孔体を用いることにより、良好な特性が得られるが、その中特に比表面積が2000 ml/g以上の活性炭多孔体を用いると、極めて大容量の電気二重層キャパシタを得ることができる。

第 1 表

	分極性電極の特徴			電気二重層キャパシタの特性		
	比表面積 (ml/g)	あな径 (μm)	気孔率 (%)	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz(Ω)	漏洩電流 (μA)
1	300	200	85	0.28	3.6	20
2	700	170	70	0.60	3.8	21
3	1000	150	66	1.0	3.9	20

	分極性電極の特徴			電気二重層キャパシタの特性		
	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz( $\Omega$ )	漏洩電流 ( $\mu\text{A}$ )
4	1500	100	60	1.42	4.1	21
5	1700	50	58	1.72	4.1	21
6	2000	10	51	2.1	4.1	18
7	2200	5	40	2.2	4.2	19

## 実施例 2

実施例 1 と同様なコイン形キャパシタを作製した。実施例 1 では、導電性電極にカーボン粒子を導電粒子とする導電性樹脂を用いたが、本実施例では、アルミニウムをプラズマ溶射法で活性炭多孔体表面上に形成した。プラズマ溶射法を用いると活性炭多孔体とアルミニウムの結合が強固になり接触抵抗が低減できるとともに、アルミニウム\*

\*金属導電性電極であるため、導電性が実施例 1 に比べ良好である。第 2 表に比表面積  $2200 \text{ m}^2/\text{g}$  の活性炭多孔体を使用した場合の諸特性を示す。またプラズマ溶射のかわりにアルミニウムのアーク溶射を行なつて得たキャパシタ特性も第 2 表に示す。プラズマ、アークいずれにおいても実施例 1 で示したキャパシタよりインピーダンスの低いキャパシタが得られる。

第 2 表

	導電性電極	分極性電極の特徴			電気二重層キャパシタの特性		
		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	容量 (F)	インピーダンス at KHz( $\Omega$ )	漏洩電流 ( $\mu\text{A}$ )
1	プラズマ溶射アルミニウム	2200	5	40	2.2	3.2	15
2	アーク溶射アルミニウム	2200	5	40	2.2	3.3	14

## 実施例 3

実施例 1 で使用したのと同様な  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積の活性炭多孔体をアノード、カソード分極性電極に使用し、第 3 表に示すような、溶質、溶媒系の有機電解液、ならびに水溶液系の水酸化ナ

トリウム、硫酸を電解液に用いてキャパシタを構成した。その諸特性を第 3 表に示した。いずれの電解液でも良いキャパシタ特性が得られる。有機電解液系では耐圧を 2V 程度まで上げられるがインピーダンスが溶液系よりも大きくなる。

第 3 表

	電 解 液		電気二重層キャパシタの特性		
	溶媒	溶質	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz( $\Omega$ )	漏洩電流 ( $\mu\text{A}$ )
1	プロピレンカーボネート	過塩素酸リチウム	2.2	4.2	20
2	プロピレンカーボネート	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	2.2	4.1	21
3	ガンマブチラクトン	過塩素酸リチウム	2.1	4.1	19
4	ガンマブチラクトン	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	2.2	4.2	20

	電 解 液		電気二重層キャパシタの特性		
	溶媒	溶質	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz( $\Omega$ )	漏洩電流 ( $\mu$ A)
5	1,2-ジメトキシエタン	過塩素酸リチウム	2.2	4.1	21
6	1,2-ジメトキシエタン	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	2.2	4.1	20
7	塩化チオニル	過塩素酸リチウム	3.2	2.1	16
8	塩化チオニル	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	3.4	2.0	17
9	水酸化ナトリウム		4.8	1.3	8
10	硫酸		5.1	1.2	9

## 実施例 4

図示していないが、第2図の分極性電極のカソードに比表面積2000 $\text{cm}^2/\text{g}$ の活性炭多孔体（活性炭電極1）を、アノードに活性炭多孔体（活性炭電極1）の代りに金属リチウムを使用し、ポリプロピレン製のセパレータを介してコイン形電気二重層キャパシタを構成した。電解液には、リチウムパークロレート（20）をポリプロピレンカーボネートに溶解したものを用いた。電極が14mm $\phi$ の場合の諸特性を第4表に示す。リチウムのような非分極性電極をアノードに用いても良好な特性を示すキャパシタができる。

第 4 表

電極の構成		電気二重層キャパシタの特性		
アノード	カソード	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz ( $\Omega$ )	漏えい電流 ( $\mu$ A)
金属リチウム	活性炭多孔体	2.1	3.5	15

## 発明の効果

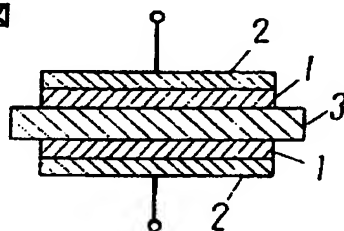
以上の実施例の説明により明らかなように、本発明は従来の分極性電極より高強度でしかも高比表面積を有する活性炭多孔体を作成し、これを分極性電極に用いているため加工容易でしかも小形大容量の電気二重層キャパシタを得ることができる。

## 図面の簡単な説明

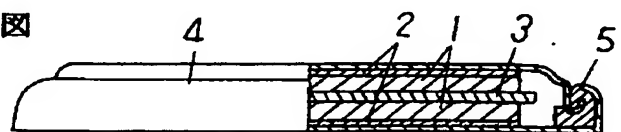
第1図は本発明の実施例および従来の電気二重層キャパシタの基本構成を示す断面図、第2図は同コイン形電気二重層キャパシタの構成を示す正面半載断面図、第3図は従来の捲回形電気二重層キャパシタの要部を一部切り欠いて示す斜視図である。

1……活性炭電極（活性炭多孔体）、2……集電体、3……セパレータ。

第1図



第2図



第3図

